

УДК 543.05:543.2;389.6

РАЗРАБОТКА И ВЫПУСК СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПЫЛЕВЫБРОСОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ

*В.В.Степановских, Л.С.Фокина, Т.С.Эндеберя, В.А.Козьмин, Е.И.Шулятьева, Т.Б.Чепурных,
З.Г.Шорина¹*

*ЗАО «Институт стандартных образцов»
620219, Екатеринбург, пр.Ленина, 101/2
icrm@mail.ur.ru*

Разработаны и выпущены стандартные образцы (Э1 – Э5) пылевых выбросов металлургических агрегатов (электросталеплавильных, конвертерных, мартеновских и доменных), позволяющие осуществлять метрологический контроль аналитических измерений их состава

Степановских Валерий Васильевич – кандидат технических наук, зам. директора по научной работе ЗАО «ИСО».

Область научных интересов: метрология аналитического контроля¹ состава материалов черной металлургии, аккредитация аналитических лабораторий.

Автор 30 публикаций и 1 монографии.

Фокина Лидия Семеновна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник аналитической лаборатории ИЦ ЗАО «ИСО».

Область научных интересов: аналитическая химия, разработка НД для аттестации стандартных образцов состава материалов черной металлургии.

Автор 50 печатных работ.

Эндеберя Татьяна Сергеевна – старший научный сотрудник аналитической лаборатории ИЦ ЗАО «ИСО».

Область научных интересов: определение газообразующих элементов в материалах черной металлургии, разработка стандартных образцов.

Автор 44 печатных работ.

Козьмин Виктор Анатольевич – кандидат технических наук, заведующий металлургической лабораторией.

Область научных интересов: разработка и совершенствование технологии выплавки и приготовления материалов стандартных образцов.

Автор 80 научных публикаций, в том числе 22 изобретений.

Шулятьева Евгения Иосифовна – старший научный сотрудник отдела качества ИЦ ЗАО «ИСО».

Область научных интересов: метрология аналитического контроля состава материалов черной металлургии.

Автор 42 печатных работ.

Чепурных Татьяна Борисовна – старший научный сотрудник отдела качества ИЦ ЗАО «ИСО».

Область научных интересов: статистическая обработка экспериментальных данных межлабораторного эксперимента, разработка стандартных образцов.

Автор 12 печатных работ.

Шорина Зоя Григорьевна – старший научный сотрудник отдела качества ИЦ ЗАО «ИСО».

Область научных интересов: аналитическая химия, количественный анализ, стандартные образцы.

Автор 20 печатных работ.

Повышению качества экоаналитического контроля с каждым годом уделяется все больше внимания. Важной составляющей этой проблемы является метрологическое обеспечение конт-

роля и, в частности, разработка и выпуск стандартных образцов.

Металлургические и химические заводы – мощный источник загрязнения окружающей

¹ В работе принимали участие В.И. Болотов, Е.А. Рубинштейн, Л.В. Колтунова

среды. В выбросах этих предприятий содержится большое количество вредных примесей, например, газообразных оксидов серы, азота, углерода, твердых оксидов металлов и неметаллов и продуктов их взаимодействия, которые в виде пыли оседают на производственных и прилегающих к ним территориях. С трудностями аналитического контроля этих выбросов сталкиваются как лаборатории предприятий, так и лаборатории контролирующих служб, не имеющие соответствующих методик выполнения измерений и стандартных образцов (СО).

Институт стандартных образцов впервые разработал СО состава пылевых выбросов металлургических агрегатов (ПМА) в ранге отраслевых стандартных образцов – это ОСО Э1 – состава пылевых выбросов электросталеплавильных и ОСО Э2 – состава пылевых выбросов конверторных.

Разнообразие металлургических агрегатов и происходящих в них процессов и, как следствие, широкий диапазон массовых долей компонентов в выбросах не позволяет осуществлять метрологический контроль аналитических измерений этих объектов с использованием ограниченного

количества СО. Учитывая это обстоятельство, Институт стандартных образцов провел большую работу по разработке стандартных образцов состава ПМА и в 2002 г. выпустил 3 новых ГСО: Э3 – состава пылевых выбросов мартеновских, Э4 и Э5 – состава пылевых выбросов доменных.

Материал СО отобран из системы воздухоочистки металлургических агрегатов.

Материал СО Э3 получен в виде порошка крупностью до 0,12 мм, СО Э4 и Э5 в виде кусков крупностью до 80 мм из ОАО «НТМК». ГСО Э4 и Э5 приготовлены путем измельчения в шаровой мельнице по режиму: 40 кг материала, 100 кг шаров, время размола 5 часов. После отсева фракции крупностью более 0,1 мм проведено смешивание на вращающемся столе в течение 20 циклов. Готовый материал имеет крупность менее 0,1 мм.

Проверка химической однородности материала ГСО Э3, Э4 и Э5 осуществлялась путем измерения массовой доли железа общего, углерода, серы, оксидов кремния, марганца, алюминия и цинка (Э3 и Э4) во фракциях и в готовом материале в соответствии с СТП-ИСО-7-98BP (табл. 1).

Таблица 1

Результаты анализа фракций и готового материала СО Э3, Э4, Э5

Фракции, мм	Выход, %	№ СО	Массовая доля, %						
			Железо общее	Углерод	Сера	Оксид кремния	Оксид марганца	Оксид алюминия	Цинк
Менее 0,04	97,0	Э3	54,10	0,0663	2,739	0,411	0,861	0,268	4,205
	57,2	Э4	43,12	11,648	0,595	7,811	0,487	2,300	1,714
	73,0	Э5	44,40	12,018	0,303	7,263	0,525	2,800	-
0,04-0,1	3,0	Э3	48,58	0,144	3,438	0,623	0,586	0,351	2,844
	42,8	Э4	47,68	13,542	0,243	6,586	0,434	2,283	1,002
	27,0	Э5	47,53	12,822	0,152	6,396	0,3429	2,801	-
Готовый материал	-	Э3	53,33	0,0785	2,808	0,445	0,851	0,276	4,021
	-	Э4	44,98	12,763	0,446	7,351	0,474	2,298	1,483
	-	Э5	45,44	12,708	0,264	7,035	0,498	2,799	-

На основании приведенных данных рассчитано среднее квадратическое отклонение (σ_n) случайной составляющей погрешности от неоднородности для проб исследуемого материала на уровне аналитической навески 0,1 г. Проведено сравнение σ_n с погрешностью аттестации $\Delta_{\text{АСО}}$ при доверительной вероятности 0,95 (табл. 2).

Так как для железа общего в СО Э3, железа общего, серы и цинка в СО Э4, железа общего и оксида марганца в СО Э5 $\sigma_n > 1/8 \Delta_{\text{АСО}}$, погрешность от неоднородности следует учесть как составляющую погрешности СО. Поскольку для углерода, серы,

цинка, оксидов кремния, марганца и алюминия в СО Э3, углерода, оксидов кремния, марганца и алюминия в СО Э4, углерода, серы, оксидов кремния и алюминия в Э5, как индикаторов однородности, выполняется соотношение $\sigma_n < 1/8 \Delta_{\text{АСО}}$, в соответствии с ГОСТ 8.531-85 погрешностью от неоднородности материала можно пренебречь. Согласно СТП-ИСО-7-98-ВР для остальных аттестуемых компонентов вклад погрешности от неоднородности в погрешность СО практически незначим. Поэтому можно принять характеристику погрешности СО Э3, Э4 и Э5 $\Delta_{\text{СО}} = \Delta_{\text{АСО}}$.

Таблица 2

Результаты проверки однородности материала СО

Компонент	№ СО	σ_n , %	Δ_{ACO} , %	σ_n/Δ_{ACO}	Компонент	№ СО	σ_n , %	Δ_{ACO} , %	σ_n/Δ_{ACO}
Железо общее	33	0,04	0,1	0,4	Цинк	34	0,006	0,03	0,2
	34	0,04	0,1	0,4	Оксид кремния	33	0,0015	0,02	0,75
	35	0,027	0,1	0,27		34	0,0072	0,06	0,12
Углерод	33	0,0003	0,003	0,1		35	0,0060	0,05	0,12
	34	0,012	0,1	0,12	Оксид марганца	33	0,001	0,01	0,1
	35	0,007	0,1	0,07		34	0,0004	0,008	0,05
Сера	33	0,005	0,04	0,125		35	0,0008	0,005	0,16
	34	0,0029	0,01	0,29	Оксид алюминия	33	0,0003	0,001	0,03
	35	0,001	0,01	0,1		34	0,00014	0,03	0,005
Цинк	33	0,004	0,1	0,04		35	0,00002	0,04	0,0005

Важнейший вопрос при разработке и производстве СО – стабильность состава СО в течение всего срока действия образца и правильное определение этого срока. Стабильность аттестованных значений ГСО была проверена путем анализа материалов опытной партии в течение года.

На основании научно-исследовательских работ, проведенных в институте и обобщенных в СТП-ИСО-12-88 «КС УК НИР. Контроль стабильности химического состава дисперсных СО», срок действия СО Э3, Э4, и Э5 установлен 5 лет с последующей проверкой стабильности.

Как видно из табл.3, химический состав ПМА близок к составу железных руд, поэтому для аттестации СО ПМА было целесообразно в основном применение методов анализа, используемых для определения компонентов в железных рудах, с уточнениями и дополнениями, вызванными

особенностями их состава, в частности, с наличием высоких содержаний углерода и серы.

В процессе исследований в аналитической лаборатории ИСО было разработано 28 методик выполнения измерений (МВИ) компонентов в ГСО пылевых выбросов. МВИ были аттестованы в рамках межлабораторного эксперимента. Для оценки фактического уровня погрешности разработанных методик и назначения показателей точности при аналитическом контроле пылевых выбросов металлургических агрегатов было использовано 686 средних результатов, представленных организациями-исполнителями аттестационного анализа. Разработанные в институте МВИ массовых долей компонентов в ПМА зарегистрированы в отраслевом реестре. Перечень НДИ с указанием определяемого компонента, диапазона измерений и метода анализа приведен в табл.3.

Таблица 3

Перечень НДИ на определение компонентов в пылевых выбросах металлургических агрегатов

МВИ	Определяемый компонент	Диапазон, %	Метод
1	2	3	4
MX – 0014 – 97	Углерод	0,05 – 15	кулонометрический
MX – 0284 - 02	Оксид алюминия	0,2 – 5	фотометрический
MX – 0285 – 02	Оксид кальция	0,5 – 10	титриметрический,
	Оксид магния	0,5 – 10	гравиметрический
MX – 0286 – 02	Оксид меди	0,01 – 0,5	фотометрический
MX – 0287 – 02	Оксид меди	0,01 – 0,35	экстракционно-фотометрический
MX – 0288 – 02	Оксид меди	0,01 – 0,5	атомно-абсорбционный
MX – 0289 – 02	Мышьяк	0,001 – 0,01	фотометрический
MX – 0290 – 02	Олово	0,01 – 0,02	полярографический

окончание табл.3

1	2	3	4
MX – 0291 – 02	Олово	0,01 – 0,02	фотометрический
MX – 0292 – 02	Сера	0,05 – 5	титриметрический
MX – 0293 – 02	Сера	0,05 – 5	гравиметрический
MX – 0294 – 02	Сера	0,05 – 5	ИК-абсорбционный
MX – 0295 – 02	Сера	0,05 – 0,5	титриметрический
MX – 0296 – 02	Оксид кремния	0,2 – 15	гравиметрический
MX – 0297 – 02	Оксид кремния	0,2 – 15	фотометрический
MX – 0298 – 02	Оксид марганца (II)	0,2 – 2	фотометрический
MX – 0299 – 02	Железо общее	25 – 60	титриметрический
MX – 0300 – 02	Оксид хрома (III)	0,05 – 0,25	фотометрический
MX – 0301 – 02	Кобальт	0,01 – 0,02	фотометрический
MX – 0302 – 02	Кобальт	0,01 – 0,02	атомно-абсорбционный
MX – 0303 – 02	Фтор	0,01 – 0,05	фотометрический
MX – 0304 – 02	Оксид титана (IV)	0,1 – 5	фотометрический
MX – 0305 – 02	Оксид ванадия (V)	0,02 – 0,5	амперометрический
MX – 0306 – 02	Цинк	0,2 – 5	атомно-абсорбционный
	Свинец	0,01 – 0,5	атомно-абсорбционный
MX – 0307 – 02	Оксид никеля	0,02 – 0,1	фотометрический
MX – 0308 – 02	Фосфор	0,02 – 0,1	фотометрический
MX – 0309 – 02	Оксид кальция	0,5 – 10	атомно-абсорбционный
	Оксид магния	0,5 – 10	атомно-абсорбционный
MX – 0310 – 02	Цинк	0,2 – 5	полярографический

В межлабораторном аттестационном анализе участвовали лаборатории ИСО и 10-15 промышленных и научно-исследовательских учреждений.

При аттестации компонентов в ПМА соисполнителями аттестационного анализа кроме классических методов анализа, применяемых ИСО, были использованы AAS и ICP-AES.

Математико-статистическая обработка результатов установления химического состава СО проведена в соответствии с СТП-ИСО-9-94 и ГОСТ 8.352-85.

В табл. 4 приведены аттестованные характеристики ГСО ЭЗ, Э4 и Э5, погрешность которых отвечает предъявляемым метрологическим требованиям.

Таблица 4

Метрологические характеристики СО

Компонент	№ СО	№ прин.	\hat{A}_n , %	Δ_{CO} , %	0,3 Δ
Железо общее	ЗЗ	11	52,9	0,1	0,4 D = 0,20
	З4	11	44,6	0,1	0,4 D = 0,20
	З5	12	44,3	0,1	0,4 D = 0,20
Оксид кремния	ЗЗ	12	0,43	0,02	0,021
	З4	12	7,46	0,06	0,09
	З5	14	7,17	0,05	0,09
Оксид кальция	ЗЗ	12	0,69	0,02	0,027
	З4	12	8,8	0,1	0,12
	З5	13	7,9	0,1	0,12
Оксид магния	ЗЗ	11	1,84	0,05	0,05
	З4	10	0,82	0,02	0,04
	З5	11	2,26	0,04	0,08

окончание табл.4

Компонент	№ СО	№ прин	\hat{A}_n , %	Δ_{CO} , %	0,3 Δ
Оксид алюминия	Э3	13	0,25	0,01	0,021
	Э4	11	2,33	0,03	0,07
	Э5	10	2,87	0,04	0,07
Оксид марганца(II)	Э3	13	0,86	0,01	0,015
	Э4	12	0,47	0,01	0,009
	Э5	14	0,50	0,01	0,4 Δ = 0,012
Углерод	Э3	10	0,082	0,003	0,003
	Э4	10	13,2	0,1	0,12
	Э5	13	13,0	0,1	0,12
Сера	Э3	11	2,78	0,04	0,05
	Э4	11	0,44	0,01	0,4 Δ = 0,016
	Э5	14	0,026	0,01	0,012
Фосфор	Э3	13	0,083	0,002	0,004
	Э4	13	0,033	0,001	0,0024
	Э5	13	0,041	0,001	0,0024
Оксид хрома (II)	Э3	10	0,203	0,002	0,007
	Э5	10	0,085	0,003	0,005
Оксид никеля (II)	Э3	11	0,062	0,002	0,004
	Э5	14	0,022	0,001	0,003
Оксид меди	Э3	11	0,242	0,005	0,009
	Э4	11	0,034	0,002	0,004
	Э5	13	0,013	0,001	0,0024
Мышьяк	Э3	12	0,0067	0,0003	0,0009
	Э4	12	0,0018	0,0002	0,0003
Цинк	Э3	13	4,2	0,1	0,12
	Э4	10	1,52	0,04	0,4 Δ = 0,04
	Э5	14	0,27	0,01	0,012
Свинец	Э3	12	0,49	0,01	0,012
	Э4	13	0,015	0,001	0,0015
Олово	Э3	12	0,013	0,001	0,0015
Кобальт	Э3	12	0,013	0,001	0,0012
	Э5	11	0,013	0,001	0,0012
Оксид титана (IV)	Э4	10	0,20	0,01	0,012
	Э5	14	1,63	0,04	0,04
Оксид ванадия (V)	Э4	12	0,041	0,002	0,0027
	Э5	13	0,39	0,01	0,012
Фтор	Э4	10	0,023	0,001	0,004
	Э5	10	0,049	0,001	0,004

СО прошли государственную метрологическую экспертизу и внесены в Реестр под номерами: Э3 – 8127, Э4 – 7128 и Э5 – 8129 – 2002.

* * * * *

ELABORATION AND PRODUCTION OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF DUST FALLS FROM METALLURGICAL UNITS

V.V.Stepanovskikh, L.S.Fokina, T.S.Endebeyra, V.A.Kozmin, E.I.Shulyateva, T.B.Chepurnykh, Z.G.Shorina

Certified reference materials of dust falls from metallurgical units (electric, converter, marten and blast furnaces) have been elaborated and produced. Metrological control of analytical measurements of dust falls can be performed by using these CRMs.